

Procesy ve stěnách vakuových systémů

1. Absorpce plynu

Při popisu kapilární kondenzace jsme se věnovali porézním látkám, které se samozřejmě pro stěny vakuových systémů nepoužívají. Ale i neporézní látka může obsahovat póry, kanálky, štěrby, trhliny - tzv. **netěsnosti**, způsobené výrobou, montáží, atd.

Do vakuové aparatury pak vniká vzduch z okolního prostředí prouděním i migrací netěsnostmi, přičemž určitý vliv na tento proces má i adsorpce a kapilární kondenzace na stěnách kanálků.

Ovšem i zcela **kompaktní** stěny bez netěsností mohou propouštět plyny, neboť stejně jako při migraci – kdy se adsorbované molekuly přemísťují na neobsazená místa na povrchu – tak molekuly mohou přecházet i na volná místa **uvnitř pevné látky**.

Těmito místy mohou být :

- chybějící částice mřížky pevné látky (substituce)
- mezipolohy v krystalické mřížce (intersticiální místa)
- hrany krystalů u polykrystalických látek.

Většinou nastávají všechny uvedené možnosti současně - výsledkem je vnikání molekul plynu do pevné látky - plyn se v pevné látce **rozpouští**, vzniká pevný roztok – tzv. proces **absorpce plynu**.

Plyny přitom zůstávají buď v molekulární formě (silikáty - křemen, sklo), nebo dochází k disociaci molekul (v kovech).

Matematický popis absorpce je velmi komplikovaný, neboť uvedené procesy závisejí různě na teplotě, druhu plynu a pevné látce. Popíšeme proto obecně probíhající procesy jen ve dvou prakticky důležitých případech :

- pevná látka v plynu
- stěna vakuového systému.

2. Pevná látka v plynu

Pevná látka je obklopena plynem o koncentraci n . Molekuly adsorbované na povrchu vnikají do vnitřku pevné látky a jejich **neuspořádaný** pohyb v objemu pevné látky způsobí proces analogický difuzi příměsi v objemu plynu – bude to **difuze plynu v pevné látce** – bude popsána stejnými rovnicemi jako v plynu (1. Fickův zákon) :

$$J_{dif} = -D \cdot S \cdot \frac{dn_p}{dx}$$

Difuzní proud bude tedy směřovat proti gradientu koncentrace molekul plynu v pevné látce, tedy od povrchu do hloubky objemu pevné látky. Po určité konečné době se zřejmě pevná látka plynem nasytí a nastane **rovnovážný stav** – v pevné látce bude objemová koncentrace plynu n_p - která bude v rovnováze s povrchovou koncentrací adsorbovaných molekul n_s - a ta bude zase v rovnováze s objemovou koncentrací n plynu vně pevné látky.

Tento rovnovážný stav tedy charakterizují tři koncentrace stejných molekul plynu – v objemu pevné látky, na povrchu pevné látky a ve vnějším objemu plynu.

Rozlišují se dva základní případy :

1. Jestliže molekuly v pevné látce zůstávají v nezměněném stavu, tedy nerozpadají se, tj. **nedisociují**, pak platí zřejmá úměra mezi všemi těmito koncentracemi:

$$n_p \approx n_s \approx n$$

Tedy platí úměra i mezi krajními veličinami – koncentrace v pevné látce je úměrná koncentraci ve vnějším objemu plynu :

$$n_p = s \cdot n \quad \text{Henryův zákon} \quad (\text{William Henry 1803})$$

Koeficient s se nazývá **rozpustnost plynu** v pevné látce.

Henryův zákon se používá pro jednoatomové (inertní) plyny a dvouatomové molekuly ve skle, keramice, a umělých hmotách, jestliže při rozpouštění plynu nenastává disociace.

Pozn.: Henryův zákon byl původně definován pro případ rozpouštění plynů v kapalinách. Existuje také ve variantách, které používají tlak místo koncentrace plynu a také jiné veličiny pro množství plynu rozpouštěného v pevné látce (např. látkové množství).

2. V případě **disociace** molekul v pevné látce na atomy platí rovnice :

$$n_p = s \cdot \sqrt{n} \quad \text{Sievertsův zákon} \quad (\text{Adolf Sieverts 1929})$$

Sievertsův zákon se používá pro molekulové plyny v kovech, kdy před rozpouštěním plynu nastává nejprve disociace molekul na atomy.

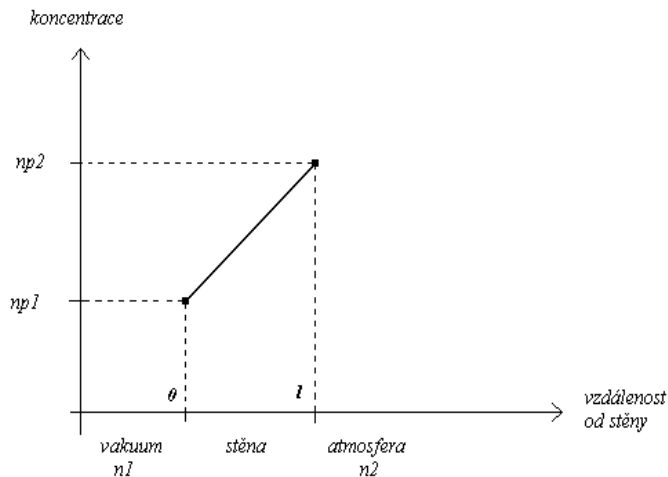
Je důležité, že s rostoucí teplotou **rozpustnost roste** (u silikátů málo, u kovů hodně - exponenciálně) a při **změně skupenství se mění skokem** (při tání roste, při tuhnutí klesá).

Z toho plyne, že při **tuhnutí** se musí z objemu látky uvolnit značný objem plynu. Pokud tuhnutí proběhne **rychle**, plyn zůstane uvnitř a vytvoří v materiálu bublinky a póry – vznikne nekvalitní porézní látka, **nevhodná pro vakuové použití**.

Je tedy nutno velmi pomalu ochlazovat roztavený materiál a současně neustále odčerpávat uvolňovaný plyn – to je princip tzv. **vakuového odlévání**.

3. Stěna vakuového systému

Koncentrace plynu (vzduchu) u vnějšího a vnitřního povrchu stěny vakuového systému jsou různé - tím vzniknou i různé koncentrace molekul ve vnitřku stěny pod těmito povrchy – důsledkem bude spád koncentrace molekul v celém objemu stěny (viz obr.)



Gradient objemové koncentrace plynu ve stěně směřuje k vnějšímu povrchu stěny, proto difúzní proud molekul vzduchu ve stěně bude směřovat do komory

Důsledek spádu koncentrace a neuspořádaného pohybu molekul v pevné látce je opět pohyb molekul proti směru gradientu, nastává difúze plynu v pevné látce.

Dosadíme do rovnice difúze (jen s kladnými hodnotami) :

$$J_{dif} = D \cdot S \cdot \frac{dn_p}{dx} = D \cdot S \cdot \frac{n_{p2} - n_{p1}}{l}$$

Koncentrace u povrchů stěn lze považovat po určité době za ustálené, dosadíme proto :

$$n_{p1} = s \cdot n_1 \qquad n_{p2} = s \cdot n_2$$

Pak dostaneme :

$$J_{dif} = D \cdot S \cdot s \cdot \frac{n_2 - n_1}{l} = \frac{D \cdot S \cdot s}{kT} \cdot \frac{p_2 - p_1}{l} = P \cdot S \cdot \frac{p_2 - p_1}{l}$$

kde bylo označeno :

$$P = \frac{D \cdot s}{kT} \quad \text{koeficient permeace (pronikání) plynu přes stěnu vakuového systému}$$

Jestliže tuto veličinu osamostatníme v předchozí rovnici, můžeme určit její přesný smysl - je to pV -proud plynu stěnou tloušťky 1 mm , o ploše 1 m^2 a při rozdílu tlaků 1 bar :

$$P = J_{dif} \cdot \frac{l}{S \cdot (p_2 - p_1)}$$

a rozměrově:

$$[P] = \left[\frac{\text{mbar} \cdot l}{s} \frac{\text{mm}}{\text{m}^2 \cdot \text{bar}} \right]$$

Obecně koeficient permeace závisí na druhu plynu a pevné látky a roste s teplotou.

Příklady koeficientu permeace při teplotě 20 °C :

- kovy: - nejlépe proniká H₂ přes paladium $P \approx 1.10^{-3}$
 - H₂ přes ocel $P \approx 1.10^{-6}$
 - O₂, N₂ přes ocel $P \approx 1.10^{-14}$
- sklo a keramika: - He přes křemenné sklo $P \approx 1.10^{-5}$
 - H₂ přes křemenné sklo $P \approx 1.10^{-7}$
 - O₂, N₂ přes křemenné sklo $P \approx 1.10^{-15}$

Vzduch obsahuje málo vodíku a helia, je tedy zřejmé, že **kovy, sklo a keramika** jsou pro vzduch **prakticky neprostupné** až do teplot několika set °C - toho se s výhodou využívá pro odplyňování.

Z důvodu křehkosti křemenného skla se ovšem skleněné ultravakuové aparatury nevyrábí.

I když pronikání vzduchu stěnami tedy lze i při odplyňování lze zanedbat, může být však významné uvolňování vzduchu z přilehlého objemu stěn - po dlouhém otevření aparatury, při výrobě nebo skladování.

Z této kapitoly tedy vyplývají další **doporučení pro vakuovou praxi** :

- požadovat vakuovou tavbu materiálů pro vakuové aparatury
- nebo konstrukční materiály dodatečně odplyňovat (dosti obtížné, trvá mnoho desítek hodin při vysokých teplotách, podle druhu materiálu, např. 1 000 °C)
- skladování materiálu ve vakuu
- co nejkratší doba zavzdušování vakuového systému

Těsnění přírub: a) těsnicí kroužky z **eleastomerů** – zajistit co nejmenší plochu přiléhající do vakua

- silikon. guma (20 °C)..... $P = 3.10^{-1}$
- perbunan (20 °C)... $P = 2.10^{-2}$
- viton (20 °C)..... $P = 3.10^{-3}$

b) těsnicí kroužky **kovové** (měděné) – užívají se pro ultravakuum